

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

DE CATALYSE

par

HOANG - VAN CAN

Licencié es Sciences



CONTRIBUTION A L'OBTENTION EN MILIEU

AQUEUX D'ALUMINES AMORPHES ET PURES.

Soutenue le 14 Novembre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER .)

(

Y. TRAMBOUZE)

Examineurs

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

DE CATALYSE

par

HOANG - VAN CAN

Licencié es Sciences



CONTRIBUTION A L' OBTENTION EN MILIEU
AQUEUX D' ALUMINES AMORPHES ET PURES.



Soutenue le 14 Novembre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER)

(

Y. TRAMBOUZE)

Examineurs

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0045

MM. PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

AVANT - P R O P O S

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTE notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous sommes très heureux d'exprimer notre vive et sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches.

Nous remercions Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous ne saurions oublier les nombreuses discussions que nous avons eues avec Monsieur JUILLET, et qui nous ont été très utiles.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur POMMIER et Mademoiselle BLANCHOZ pour leur précieux concours et au service d'analyses de Monsieur URBAIN qui effectua pour nous de nombreux dosages.

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

I N T R O D U C T I O N

Les méthodes de préparation de l'alumine hydratée font surtout appel à la précipitation à partir des solutions aqueuses de sels d'aluminium car sa réalisation ne présente pas de difficultés. De plus, suivant la nature des réactifs et la proportion des agents précipitants, il est aisé de favoriser une évolution structurale particulière du précipité.

KRCZIL (1) en 1939 a donné un aperçu général des méthodes de préparation par précipitation à partir des sels d'aluminium.

WEISER et coll. (2) en étudiant la précipitation par une base des sels d'aluminium en solution, ont constaté que pour des p_H peu élevés, les solides obtenus étaient très désorganisés mais contenaient une forte proportion d'impuretés provenant de l'anion du sel d'aluminium utilisé. Les travaux de FUNAKI (3) et JDANOV (4) ont montré que ces précipités, initialement mal organisés, obtenus notamment par précipitation en milieu ammoniacal, se transforment lentement en en boehmite puis en bayerite quand ils sont maintenus en contact avec les eaux-mères à la température ambiante.

TEREM (5) a, pareillement, signalé la formation des précipités, mal cristallisés et contenant des ions NO_3^- en quantité importante, obtenus par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate d'aluminium.

CALVET et coll. (6) ont étudié la préparation des gels d'alumine par action d'un acide minéral sur une solution d'aluminate de sodium en fixant le p_H de fin de précipitation. Ils ont signalé que les gels obtenus en milieu acide sont amorphes aux rayons X mais renferment une quantité importante d'anions. Ce n'est que vers le p_H 9 que se forment des gels pratiquement purs, non plus amorphes mais constitués essentiellement par la pseudo-boehmite. Selon ces auteurs la présence d'anions dans le solide stabilise le gel dans l'état amorphe.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux donnés par IMELIK, MATHIEU, PRETTRE et TEICHNER (7) qui ont étudié les influences du p_H de fin de précipitation, des lavages et de la purification en milieu alcoolique sur la structure et la teneur en anions des gels obtenus par action de l'ammoniaque sur le nitrate d'aluminium.

Il ressort de ces travaux qu'il est extrêmement difficile sinon impossible d'obtenir par une simple précipitation en milieu aqueux de l'alumine amorphe et en même temps pure. Tout traitement destiné à purifier les gels amorphes, obtenus par précipitation en milieu aqueux, en les débarrassant des anions, a pour effet de les faire évoluer vers une forme plus organisée avec une augmentation parallèle très nette de la surface spécifique (10).

Les travaux de GASTUCHE et HERBILLON (8) sur la cristallisation des gels d'alumine en milieu désionisé tendent à affirmer que l'élimination des ions étrangers, bien plus que l'élévation de p_H , est le facteur déterminant dans le processus de recristallisation des gels d'alumine.

Signalons toutefois que TEICHNER (9) a pu obtenir de l'alumine amorphe et tout à fait pure mais en milieu non aqueux et que PAPEE et coll. (10) sont arrivés à préparer de l'alumine amorphe et ne contenant qu'environ 0,1% d'anions en fixant le p_H de fin de précipitation à 8 en milieu aqueux.

Ces derniers résultats tendent à suggérer que l'existence des gels d'alumine à l'état amorphe est indépendante de la présence d'anions, malgré les difficultés rencontrées par nombre de chercheurs, difficultés qui paraissent jusqu'à présent insurmontables.

Pour réunir les conditions les plus favorables à l'obtention d'alumines amorphes et en même temps pures, il faut d'une part effectuer la précipitation du gel dans un domaine de p_H neutre ou légèrement alcalin où les solides précipités sont encore très mal organisés mais retiennent déjà peu d'anions. D'autre part, l'influence néfaste du milieu aqueux sur la conservation d'un état désorganisé des gels d'alumine suggère l'emploi des solutions concentrées voire même l'appel à des réactions en phase hétérogène solide - liquide.

Sur la base de ces observations nous avons étudié différentes méthodes de précipitation d'alumine en milieu aqueux à partir du chlorure d'aluminium et du carbonate d'ammonium ou du bicarbonate d'ammonium.

L'objectif immédiat de ce travail était l'obtention d'alumine amorphe et pure c'est à dire exempte d'anions du sel d'aluminium utilisé.

Des essais infructueux en milieu acide ont orienté nos efforts vers le domaine de p_H neutre ou légèrement alcalin, en faisant appel soit aux deux réactifs en solution, soit à une solution de l'un, le deuxième étant à l'état solide (poudre de carbonate d'ammonium ou de bicarbonate d'ammonium).

L'emploi d'un réactif précipitant tel que le carbonate ou bicarbonate d'ammonium présente l'avantage de conduire à un milieu réactionnel fortement tamponné et pas trop alcalin en fin de précipitation.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les propriétés des solides préparés ont été étudiées par les méthodes de l'analyse chimique, de la diffraction des rayons X, d'adsorption physique des gaz et dans quelques cas par la thermogravimétrie à la balance Mc Bain. Mais il importe avant tout de décrire les méthodes d'élaboration des gels hydratés qui déterminent les caractères des solides anhydres engendrés ensuite par traitement thermique.

I - METHODES DE PREPARATION DES GELS -

Le chlorure d'aluminium hexahydraté ainsi que le carbonate ou bicarbonate d'ammonium ont été fournis par la Société PROLABO avec la mention "pur" ou "R.P".

Une solution de chlorure d'aluminium saturée à la température ambiante, contenant environ 83g d' Al^{+++} /litre de solution constitue le réactif de base.

Le carbonate et le bicarbonate d'ammonium sont utilisés d'une part sous forme de solutions saturées contenant respectivement 230g de sel/litre et 120g de sel/litre et d'autre part sous forme de poudres finement broyées.

a) Réaction liquide - liquide.

Afin de suivre l'influence de la concentration initiale en AlCl_3 , des solutions de concentrations différentes en ce réactif ont été utilisées.

Le carbonate ou le bicarbonate d'ammonium est ajouté à l'état de solution saturée pour les réactions liquide - liquide.

L'addition de la solution saturée de carbonate ou de bicarbonate d'ammonium se fait à la température ambiante en brassant vigoureusement le mélange et dure toujours environ une minute pour une quantité de précipité sec de l'ordre de quelques grammes. Le précipité filtré sur buchner est partagé en deux parties. La première est séchée directement à l'étuve (70°C ou 130°C) pendant 24 heures. La seconde est soumise à un lavage rapide par agitation vigoureuse

dans un litre d'eau distillée au moyen d'un agitateur électro-mécanique pendant 10mn environ. Le précipité est de nouveau filtré puis soumis au séchage à l'étuve à 70 ou 130°C pendant 24 heures.

b) Réaction solide - liquide.

La poudre de carbonate ou de bicarbonate d'ammonium finement broyée, est versée dans la solution de chlorure d'aluminium dont la concentration initiale est variable. La poudre est ajoutée, en léger excès par rapport à la réaction stoechiométrique, pendant environ 5mn, le mélange étant continuellement agité. Les quantités de réactifs mises en jeu sont du même ordre de grandeur que dans la série des réactions liquide - liquide, de façon à obtenir un poids de précipité sec de l'ordre de quelques grammes.

Lorsque la concentration initiale en AlCl_3 est élevée (supérieure à 0,7 mole/litre environ) le mélange se prend en masse avant la fin de l'addition de la poudre. La masse est ensuite divisée en deux parties dont la première est directement séchée à l'étuve (70°C ou 130°C pendant 24 heures) et dont la seconde est soumise aux mêmes opérations de lavage, filtration et séchage que celles indiquées plus haut.

Pour des concentrations plus faibles en AlCl_3 , le mélange réactionnel ne se prend plus en masse. Il est brassé énergiquement pendant l'addition du réactif pulvérulent et durant un quart d'heure après la fin de l'addition. Le Chlorure d'aluminium doit dans ce cas réagir entièrement avec un excès de carbonate ou de bicarbonate d'ammonium car le milieu réactionnel reste fluide. Après la filtration, le gel est encore partagé en deux parties et la suite des opérations se déroule selon le même protocole que celui indiqué plus haut.

II - ANALYSE CHIMIQUE -

La présence des ions Cl^- est mise en évidence par l'analyse qualitative et quantitative. Pour l'analyse qualitative, un peu de gel d'alumine est mis en suspension dans l'eau distillée acidifiée par l'acide nitrique. Après plusieurs heures, la suspension se décante et la recherche d'ions Cl^- se fait au moyen d'une solution de nitrate d'argent.

L'analyse quantitative de l'ion Cl^- s'effectue par dosage potentiométrique. La présence des ions NH_4^+ et CO_3^{--} est révélée respectivement au moyen du réactif de Nessler et du chlorure de baryum. De même le dégagement de CO_2 en présence d'acide sulfurique dilué indique la présence des ions CO_3^{--} et CO_3H^- .

III - DIFFRACTION DES RAYONS X -

L'étude de la structure des produits préparés a été effectuée par diffraction des rayons X selon la méthode de Debye - Scherrer. Le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre, filtré par une feuille de nickel a été utilisé pour tous les diagrammes. Les conditions de fonctionnement du tube sont 10mA et 30kV. Les diamètres des chambres étaient de 57,54mm et 114,83mm. Le temps d'exposition moyen était de 5 heures. Les échantillons finement broyés au mortier d'agate étaient montés sur des aiguilles de verre enduites de graisse (apiézon L).

IV - MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES PAR LA METHODE BET -

La méthode d'adsorption physique d'un gaz décrite par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (11) a été utilisée pour ce travail. Cette méthode est actuellement d'usage courant. Elle consiste essentiellement à déterminer l'isotherme d'adsorption d'azote par l'échantillon refroidi à la température de 78°K. La quantité d'azote adsorbé en couche unimoléculaire se déduit à partir de l'isotherme d'adsorption. Le produit du nombre des molécules adsorbées dans cette couche par la section moyenne de la molécule à l'état adsorbé ($16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote) donne la valeur de l'aire superficielle. Le rapport entre la surface développée et la masse du solide en grammes fournit la surface spécifique. La quantité d'azote adsorbé a été déterminée par la méthode volumétrique.

L'appareillage (figure 1) est inspiré de celui décrit par KRIEGER (12). La précision des mesures a été discutée par JUILLET (13). Elle est de l'ordre de 5% lorsque les mesures de pression sont faites avec un cathétomètre au $\frac{1}{100}$ mm.

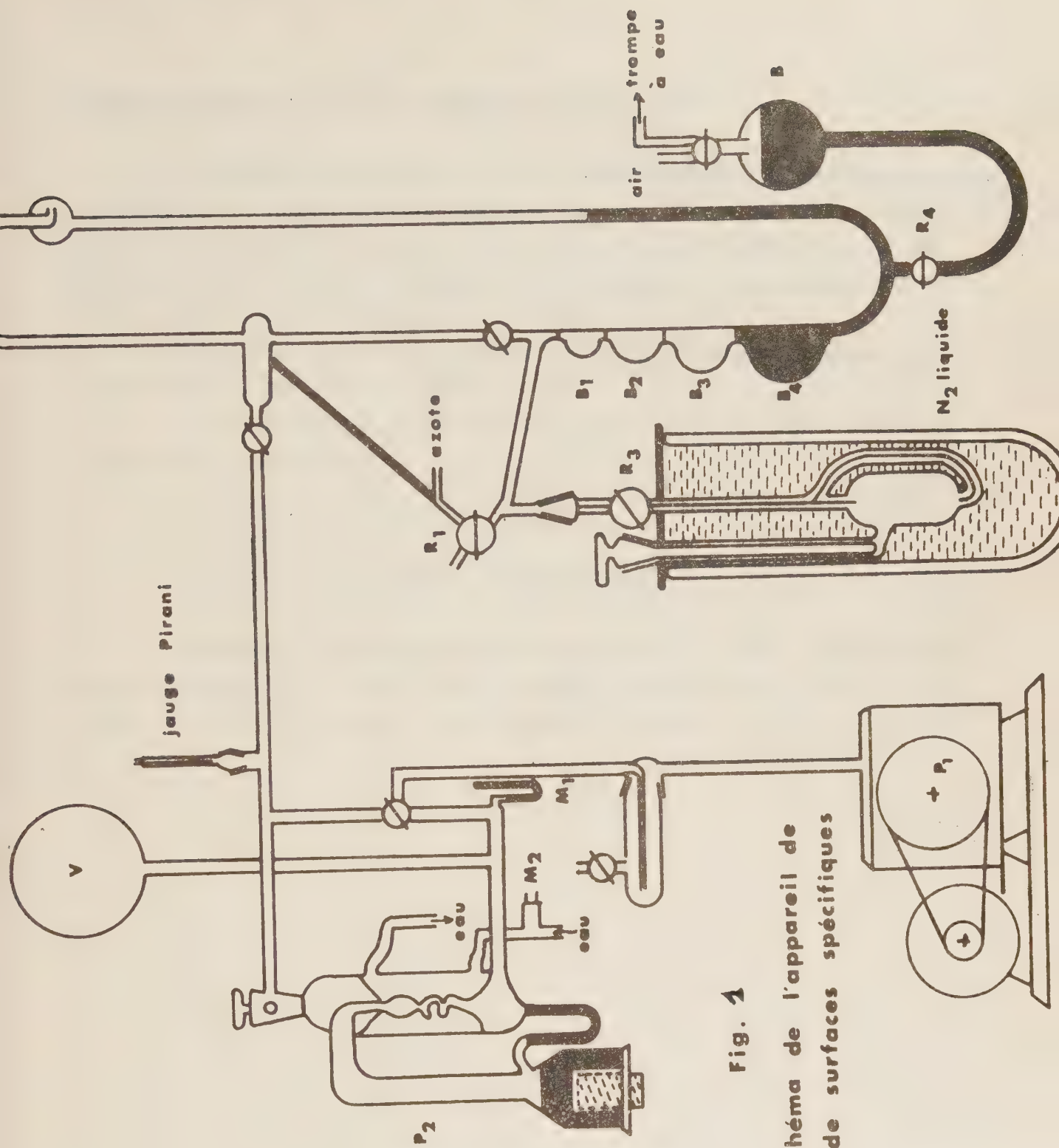


Fig. 1

Schéma de l'appareil de
mesure de surfaces spécifiques

V - THERMOGRAVIMETRIE A L'AIDE DE LA BALANCE DU TYPE Mc BAIN -

L'isotherme d'adsorption et de désorption physique d'un gaz (Azote, Argon, Krypton) par l'alumine peut être également déterminée avec précision par la méthode gravimétrique grâce à une balance du type Mc BAIN (14). Cet appareillage permet aussi de déterminer un écart éventuel à la stoechiométrie des alumines chauffées sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) vers 500°C (13).

Enfin, son usage est très commode pour tout traitement thermique sous vide ou dans une atmosphère contrôlée.

La balance McBAIN, décrite en détail par MARCELLINI (15) se compose de trois parties (figure 2).

- 1°) Appareil de production de vide
- 2°) Balance et ses accessoires
- 3°) Réservoirs et conduite d'amenées des gaz

Le domaine de température utilisable varie de - 195°C à 1 000°C, le tube de laboratoire de la balance étant en quartz. L'appareil est capable de conserver un vide statique de 10^{-6} mm Hg pendant 24 heures.

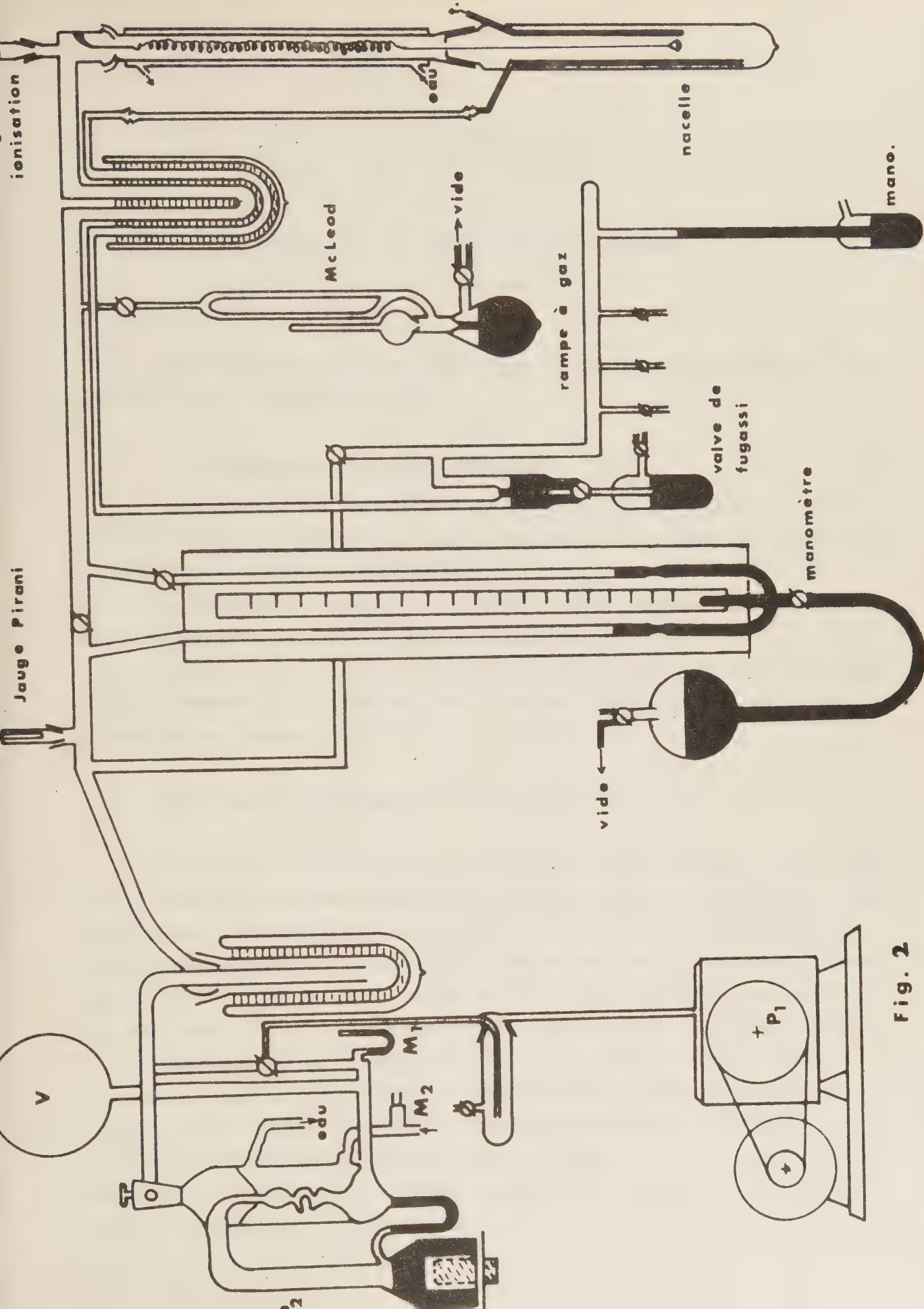


Fig. 2

Balance McBain

C H A P I T R E II

PREPARATION et PROPRIETES des ALUMINES

Les diverses méthodes de préparation d'alumines hydratées peuvent être classées en deux groupes principaux :

1°) A partir de l'Aluminium métallique.

Ces méthodes font appel soit à l'électrolyse d'une solution de sel alcalin avec une anode en aluminium soit à l'hydrolyse de l'aluminium amalgamé par une solution de chlorure mercurique (2%).

L'électrolyse fournit des gels mal organisés avec cependant quelques raies caractéristiques de la structure boehmitique (16) (17).

L'hydrolyse de l'amalgame conduit à la bayérite bien cristallisée lorsque la température est inférieure à 60°C. Aux températures plus élevées, seule la boehmite est observée (18).

2°) A partir des Composés de l'Aluminium.

Les méthodes utilisées dans ce groupe sont très nombreuses. C'est ainsi que les oxydes d'aluminium obtenus par décomposition thermique du chlorure d'aluminium hexahydraté solide sont amorphes (19). Divers auteurs considèrent les quantités importantes de chlore contenues encore dans ces solides comme responsables de cet état désorganisé. En effet FRICKE et coll. (18) (20) remarquent que pour une teneur en chlore inférieure à 3%, l'alumine commence à cristalliser.

Les méthodes par précipitation en milieu aqueux à partir d'aluminates ou de sels d'aluminium fournissent des solides plus ou moins organisés mais ne permettent pas d'obtenir des alumines en même temps amorphes et pures.

Sur la base des travaux antérieurs mentionnés plus haut, nous nous sommes efforcés de déterminer les conditions opératoires susceptibles d'engendrer en milieu aqueux des alumines amorphes et pures.

Tous nos échantillons sont préparés en faisant appel à une solution de AlCl_3 contenant de 3 moles/litre à 0,28 mole/litre et au carbonate ou au bicarbonate d'ammonium utilisés soit en solution saturée soit sous forme de poudre finement broyée.

I - REACTION LIQUIDE - LIQUIDE -

A) Essais en milieu acide.

Des essais préliminaires de précipitation s'arrêtant lorsque le milieu est encore acide, ont été d'abord effectués. Les gels obtenus dans ces conditions sont très fins et extrêmement difficiles à laver. Après séchage à l'étuve à 130°C ou à 70°C pendant 24 heures, les gels lavés contenaient encore du chlore en quantité importante. Le traitement thermique à 400°C à l'air pendant 20 heures fournissait des solides dont les diagrammes de diffraction X accusaient des raies larges situées à 2,42 ; 2,28 ; 1,97 et 1,39 Å environ. Ces raies, comme il est indiqué plus loin, peuvent appartenir à la phase γ ou η (ou un mélange de ces deux phases) des alumines de transition [notation de SRUMPF et coll. (21)].

Les gels non lavés fournissent les mêmes résultats car en fait un lavage rapide s'avère dans ce cas inefficace. Par la suite, tous nos efforts ont été concentrés aux essais de précipitation dans le domaine de p_{H} neutre ou légèrement alcalin.

B) Essais en milieu neutre ou légèrement alcalin.

Dans cette nouvelle série nous avons utilisé comme agents précipitants des solutions saturées en excès de carbonate ou de bicarbonate d'ammonium. Les divers échantillons ont été préparés à partir des solutions initiales de AlCl_3 contenant 3 moles/litre et 0,28 mole/litre. Une partie du précipité filtré a été lavée avant le séchage à 70°C ou à 130°C et le traitement thermique à 400°C alors que l'autre était soumise directement, après une simple filtration, au séchage et au traitement à 400°C . Les p_{H} de fin de précipitation étaient voisins de 8 dans le cas du carbonate d'ammonium et voisins de 7 pour le bicarbonate d'ammonium. Il a été constaté que le séchage à 130°C fournissait un solide ne contenant qu'une faible quantité d'ions carbonate ou bicarbonate. Par contre, après le séchage à 70°C , il restait encore environ 12% de solide correspondant

1°) Séchage à l'étuve à 130°C pendant 24 heures.

a) Précipités lavés.

Les échantillons lavés et séchés à 130°C présentent un diagramme de diffraction X avec des larges raies d'intensité presque égale, situées à 6,55 ; 3,18 ; 2,34 ; 1,84 ; 1,43 ; 1,31 Å environ (cliché 1). La comparaison de ces clichés avec les données de PAPEE et coll. (10) permet d'identifier dans ces solides, du moins en partie, la phase pseudo - boehmitique.

T A B L E A U I

DIAGRAMME X DES ECHANTILLONS LAVES ET SECHES à 130°C		DIAGRAMME X DE LA PSEUDO - BOEHMITE (10)	
Distances réti- culaires en Å	Intensités rela- tives (estimées)	Distances réti- culaires en Å	Intensités relatives
6,55	forte	6,70 - 6,58	100
3,18	moyenne	3,20 - 3,18	68
2,34	moyenne	2,34	61
1,84	forte	1,86	73
1,43	moyenne	1,65	7
		1,44	40
1,31	faible	1,41	10
		1,31	20

Par contre, le séchage à 130°C mais sous vide pendant 24 heures des échantillons lavés appartenant à cette série donne des solides amorphes aux rayons X.

b) Précipités non lavés.

Les précipités non lavés contiennent après séchage à 130°C à l'air pendant 24 heures, du chlorure d'ammonium en quantité importante. Il est donc nécessaire de les purifier avant de les soumettre à la diffraction des rayons X. Le traitement à 400°C à l'air pendant 20 heures conduit à la sublimation du chlorure d'ammonium mais a aussi pour effet de faire cristalliser l'alumine γ ou η (ou le mélange des deux phases) comme il est indiqué plus loin.

2°) Séchage à l'étuve à 70°C pendant 24 heures.

a) Précipités lavés.

Les échantillons obtenus dans cette même série, lavés et séchés à 70°C à l'air pendant 24 heures sont amorphes aux rayons X. Aucune raie pouvant appartenir à l'alumine n'est détectée même après 8 heures d'exposition (cliché 2). Le traitement thermique à 400°C à l'air ne modifie pas l'état amorphe de ces solides qui sont alors pratiquement purs. En effet, le dosage potentiométrique du chlore donne une teneur pondérale en ions CL^- inférieure à 0,1% et il n'y a plus de traces de CO_3^{--} (ou CO_3H^-) ni de NH_4^+ .

b) Précipités non lavés.

Les échantillons non lavés, après séchage à 70°C puis traitement thermique à 400°C à l'air pendant 20 heures afin de sublimer le chlorure d'ammonium, accusent aux rayons X un début de cristallisation (phase γ ou η ou un mélange des deux phases).

Composition des gels amorphes lavés et séchés à 70°C.

Les gels amorphes, obtenus par précipitation en milieu légèrement alcalin (solution saturée de carbonate d'ammonium) ou en milieu neutre (solution saturée de bicarbonate d'ammonium) lavés et séchés à 70°C ont sensiblement la même composition.

La perte de poids, par désorption sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) jusqu'à poids constant à la température ambiante, mesurée à la balance McBAIN est de l'ordre de 11% et représente la quantité de matières désorbables contenues dans les gels, notamment de la vapeur d'eau adsorbée et un peu de gaz carbonique.

La perte au feu à 1100°C de l'ordre de 42% provient du départ des matières désorbables sous vide à la température ambiante et de l'eau de constitution du gel ainsi que de la décomposition du carbonate ou du bicarbonate d'aluminium contenu dans le gel.

Il existe peu de CO_2 à l'état libre dans les gels amorphes lavés et séchés à 70°C. La connaissance de la quantité totale de CO_2 contenu dans ces solides permet de calculer la proportion du carbonate ou du bicarbonate d'aluminium contenue dans ces gels. L'appareil utilisé pour le dosage pondéral de CO_2 est inspiré de celui de SCHROETTER (26) . Le gel est attaqué par un acide concentré convenable dans l'appareil taré. Le CO_2 déplacé est chassé par un courant d'azote pur et absorbé quantitativement par un tube également taré, contenant de la chaux sodée ou de la potasse. L'augmentation de poids du tube absorbeur, qui doit être égale à la perte de poids de l'appareil, correspond à la quantité totale de CO_2 contenu dans le gel.

La quantité totale d'aluminium dosée par complexométrie à l'EDTA permet de déterminer la proportion d'alumine hydratée. En effet le dosage de CO_2 total permet de calculer la quantité d'aluminium existant sous forme de carbonate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ou de bicarbonate d'aluminium $\text{Al}(\text{CO}_3\text{H})_3$. Une simple soustraction donne alors la quantité d'aluminium correspondant à l'alumine hydratée.

Enfin, l'eau de constitution des gels est déterminée à partir de la perte de poids à 1100°C connaissant la quantité de matières désorbables sous vide à la température ambiante ainsi que celle de CO_2 contenues dans ces solides.

Le tableau II indique les proportions pondérales pour un gel précipité avec la solution saturée de carbonate d'ammonium.

T A B L E A U II

Matières désorbables à la t° ambiante	$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$	Alumine hydratée exprimée en Al_2O_3	H_2O de constitution
11,5%	11,5%	53,2%	23,8%

3°) Traitement à l'air à 400°C pendant 20 heures.

Tous les gels ont subi ce traitement dont l'objectif est de débarrasser les échantillons lavés de toutes traces d'ions carbonate ou bicarbonate et de faire sublimer le chlorure d'ammonium dans les gels non lavés. A la température de 400°C la recristallisation des aluminés ne paraît pas encore favorisée.

Avant d'envisager l'étude de la structure des aluminés après traitement thermique, il convient de préciser les différentes nomenclatures utilisées par divers auteurs pour les aluminés de transition ayant une faible teneur en eau de constitution, intermédiaires entre les hydrates cristallisés d'alumine et la forme anhydre stable alpha. Les notations américaines publiées en 1.950 par STUMPF, RUSSEL, NEWSOME et TUCKER (21) et utilisées par les chercheurs de l'A L C O A. ont été quelque peu modifiées par les chercheurs britanniques (22) qui considèrent que certaines aluminés définies par STUMPF et coll. sont en réalité des mélanges de phases. La nomenclature utilisée en FRANCE, notamment par le Centre de Recherches de la Compagnie PECHINEY (23), est voisine de celle de STUMPF et coll. avec toutefois des modifications analogues à celles des chercheurs britanniques concernant les phases χ et χ .

Ces diverses nomenclatures des aluminés de transition sont résumées dans le tableau III.

T A B L E A U I I I

- Nomenclature des aluminés de transition.

Composition	notation américaine	notation britannique	notation française
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $0 < x < 0,6$	-	-	ρ
	χ	$\chi + \gamma$	$\chi + \gamma$
	η	γ	η
	γ	δ	γ
	χ	$\chi + \theta$	$\chi + \delta$
	θ	θ	θ
	δ	$\delta + \theta$	δ
Al_2O_3	α	α	α

Tous les gels amorphes, c'est à dire ayant été lavés et séchés à 70°C à l'étuve, donnent après le traitement à 400°C des diagrammes de diffraction X exempts de raies (cliché 3). Par contre, les échantillons non lavés, séchés à 70°C ou à 130°C et ceux qui ont été lavés mais séchés à 130°C à l'air présentent tous, après le traitement thermique à 400°C, le même type de diagramme avec quatre raies larges et floues, situées à 2,42 ; 2,28 ; 1,97 ; 1,39 Å environ (cliché 4). Les intensités relatives de ces raies et leur distance réticulaire (tableau IV) comparées aux diagrammes fournis par l'A L C O A (24) semblent révéler l'existence d'une phase d'alumine de transition γ ou η (ou un mélange de ces deux phases) selon la nomenclature de STUMPF et coll. (21)

La phase γ a été identifiée tout d'abord par FRICKE et coll. (18) (20) dans le solide obtenu par décomposition du chlorure d'aluminium hexahydraté, lorsque la teneur en chlore reste en dessous de 3%. Par contre, avec une quantité de chlore plus élevée, l'alumine était amorphe. Plus récemment, LUCAS et coll. (25) ont obtenu de l'alumine η (en fait, d'après la nomenclature britannique, ces auteurs l'ont nommée γ , ce qui correspond à la phase η dans les nomenclatures américaine et française) en chauffant à 400°C des échantillons préparés par hydrolyse du butylate d'aluminium additionné d'acide chlorhydrique pour réaliser un p_H voisin de 6,5.

T A B L E A U IV

Comparaison des diagrammes X des échantillons cristallisés (traités à 400°C)
avec les données de l'ALCOA (24)

ECHANTILLONS CRISTALLISES (traités à 400°C)		D O N N E E S de l'ALCOA			
		alumine γ		alumine η	
Distances réticulaires en Å	Intensités relatives	Distances réticulaires en Å	Intensités relatives	Distances réticulaires en Å	Intensités relatives
				4,6	4
		2,7	2	2,8	2
2,42	faible	2,41	<u>6</u>	2,4	<u>6</u>
2,28	faible	2,28	<u>6</u>	2,27	<u>3</u>
		2,18	2		
		2,09	1		
1,97	moyenne	1,98	<u>10</u>	1,97	<u>8</u>
		1,95	6		
		1,54	2	1,52	2
1,39	moyenne	1,39	<u>10</u>	1,40	<u>10</u>
				1,21	1
		1,14	3	1,14	2
		1,04	1	1,03	1

T A B L E A U IV

Comparaison des diagrammes X des échantillons cristallisés (traités à 400°C)
avec les données de l'A L C O A (24)

ECHANTILLONS CRISTALLISES (traités à 400°C)		D O N N E E S de l' A L C O A			
		alumine γ		alumine η	
Distances réticulaires en $\text{\AA}$	Intensités relatives	Distances réticulaires en $\text{\AA}$	Intensités relatives	Distances réticulaires en $\text{\AA}$	Intensités relatives
				4,6	4
		2,7	2	2,8	2
2,42	faible	2,41	<u>6</u>	2,4	<u>6</u>
2,28	faible	2,28	<u>6</u>	2,27	<u>3</u>
		2,18	2		
		2,09	1		
1,97	moyenne	1,98	<u>10</u>	1,97	<u>8</u>
		1,95	6		
		1,54	2	1,52	2
1,39	moyenne	1,39	<u>10</u>	1,40	<u>10</u>
				1,21	1
		1,14	3	1,14	2
		1,04	1	1,03	1

C) Essai en milieu alcalin.

Enfin, pour terminer cette série des réactions liquide - liquide, un échantillon a été préparé avec un gros excès de solution saturée de carbonate d'ammonium. Le p_H de fin de précipitation était voisin de 9. Le précipité lavé, séché à 70°C puis traité à 400°C à l'air restait amorphe aux rayons X (cliché 5).

II - REACTION SOLIDE - LIQUIDE -

1°) A partir de la poudre finement divisée de carbonate d'ammonium.

Plusieurs essais ont été effectués avec des solutions de chlorure d'aluminium contenant 3 ; 1,5 ; 0,75 ; 0,28 mole/litre . Le carbonate d'ammonium a été ajouté en léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique de la réaction :



La suite des opérations est faite selon le protocole décrit au chapitre I concernant la réaction en phase hétérogène solide - liquide.

Les échantillons obtenus dans cette série, lavés ou non, séchés à 70°C ou 130°C puis chauffés à 400°C à l'air pendant 20 heures accusent aux rayons X une structure déjà organisée (alumine γ ou γ' ou le mélange des deux phases) - cliché 6 - Une exception a été enregistrée concernant un échantillon lavé, obtenu avec une solution diluée de $AlCl_3$ (environ 0,3 mole/litre) qui, après séchage à 70°C et traitement thermique à 400°C restait amorphe aux R.X (cliché 7). Par contre, la fraction non lavée du même précipité qui avait ensuite subi les mêmes traitements thermiques était cristallisée. (cliché 8)

2°) A partir de la poudre finement divisée de bicarbonate d'ammonium.

Le bicarbonate d'ammonium en poudre est additionné en léger excès par rapport à la stoechiométrie de la réaction :



La vitesse de la réaction est dans ce cas plus faible que celle observée avec de la poudre de carbonate d'ammonium. Ce fait doit provenir de la solubilité bien plus faible dans l'eau du bicarbonate d'ammonium.

Dans cette série, tous les échantillons sans exception, lavés ou non, séchés à 70°C ou à 130°C et chauffés à 400°C donnent les mêmes diagrammes de diffraction X accusant la présence de la phase γ ou η ou de leur mélange. (cliché 9)

L'ensemble des résultats précédents est groupé dans le tableau V.

T A B L E A U V

Agent précipitant	concentration de la solution de $AlCl_3$ (moles/litre)	lavage du précipité	E T A T C R I S T A L L I N	
			sèchage à 70°C à l'air	sèchage à 130°C à l'air
solution saturée de $CO_3(NH_4)_2$	3	-	cristallisé	cristallisé
		+	amorphe	cristallisé
	0,28	-	cristallisé	cristallisé
		+	amorphe	cristallisé
solution saturée de CO_3H_4	3	-	cristallisé	cristallisé
		+	amorphe	cristallisé
	0,28	-	cristallisé	cristallisé
		+	amorphe	cristallisé
$CO_3(NH_4)_2$ solide	3	-	cristallisé	cristallisé
		+	cristallisé	cristallisé
	1,5	-	_____	cristallisé
		+	_____	cristallisé
	0,75	-	_____	cristallisé
		+	_____	cristallisé
CO_3H_4 solide	3	-	cristallisé	cristallisé
		+	cristallisé	cristallisé
	1,5	-	_____	cristallisé
		+	_____	cristallisé
	0,75	-	_____	cristallisé
		+	_____	cristallisé
CO_3H_4 solide	0,36	-	_____	cristallisé
		+	_____	cristallisé
	0,28	-	cristallisé	cristallisé
		+	cristallisé	cristallisé

- Echantillon non lavé après précipitation

+ Echantillon lavé après précipitation

cristallisé : γ ou η ou le mélange des deux phases.

III - CONCLUSIONS -

L'étude de la préparation des aluminés par précipitation en milieu aqueux du chlorure d'aluminium par le carbonate ou le bicarbonate d'ammonium permet de dégager les faits suivants :

1°) Il est très difficile, sinon impossible d'obtenir par ces méthodes de l'alumine hydratée en même temps amorphe et pure, lorsque le p_H de fin de précipitation est acide. Dans une publication très récente (27) PA HO HSU a mis en évidence par dosage chimique et analyse aux rayons X la formation des sels d'aluminium basiques, amorphes aux rayons X, obtenus par précipitation à partir d'une solution de sulfate ou de chlorure d'aluminium par une solution de soude, lorsque le rapport $\frac{NaOH}{Al}$ (en molécules - grammes de soude par équivalents - grammes de Al^{3+}) est inférieur à 2,75. Lorsque le rapport $\frac{NaOH}{Al}$ varie de 0 à 2,75, les précipités forment une série de sels d'aluminium basiques dont la composition varie de $Al(OH)_{2,2} X_{0,8}$ à $Al(OH)_{2,75} X_{0,25}$ où X représente un anion monovalent (Cl^- ou $\frac{1}{2} SO_4^{--}$). Par contre, lorsque le rapport $\frac{NaOH}{Al}$ est égal à 3 ou 3,3 les précipités obtenus, séchés à 100°C ne contiennent plus d'anions et correspondent à la formule $Al(OH)_3$. Mais l'analyse aux rayons X révèle alors l'existence de la bayérite, de la nordstrandite de l'hydrargillite ou des mélanges de ces formes cristallines.

L'hypothèse proposée par l'auteur pour rendre compte de l'existence des formes amorphe et cristallisées est la suivante :

Lorsque la soude est additionnée à une solution de sel d'aluminium, la première réaction donne des ions $Al(OH)_2^+$ qui se polymérisent en des cycles hexagonaux stables $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ lesquels peuvent encore se polymériser en $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$, $Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$ etc... La charge positive de Al décroît lorsque le degré de polymérisation croît. Tous ces polymères sont entourés de molécules d'eau, à raison de deux molécules d'eau par charge positive. Lorsque le rapport $\frac{NaOH}{Al}$ est inférieur à 3, les polymères chargés positivement se repoussent. Les anions viendraient alors s'intercaler entre ces polymères pour rétablir la neutralité électrique, ce qui donne naissance à des sels d'aluminium basiques qui sont habituellement amorphes aux rayons X, à cause de leur haut degré d'hydratation.

- 20 -

Lorsque $\frac{\text{NaOH}}{\text{Al}} = 3$, la charge positive de Al disparaîtrait (très hauts polymères) et il n'y aurait plus de répulsion entre les polymères qui, de ce fait, s'assembleraient pour former de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristallisé au bout d'un temps qui dépendrait des conditions de formation des cristaux.

2°) Dans le domaine de p_H neutre ou légèrement alcalin ($p_H = 7 - 9$) il est possible d'obtenir de l'alumine amorphe et pure par un groupe de méthodes décrites plus haut, utilisant la réaction liquide - liquide, à condition de laver le précipité obtenu et de le sécher à l'air à une température nettement inférieure à 130°C . Les ions d'impureté restants sont ensuite éliminés par chauffage à l'air à 400°C sans recristallisation du solide.

3°) Dans le groupe des réactions en phase hétérogène solide - liquide, les échantillons obtenus sont cristallisés sauf dans un seul cas où le carbonate d'ammonium en poudre est additionné à une solution diluée de AlCl_3 et le précipité est ensuite lavé et séché à 70°C avant le chauffage à 400°C .

4°) Le séchage à l'air à 130°C des précipités lavés, initialement amorphes, conduit systématiquement à la pseudo-boehmite. Par contre, le séchage à 130°C mais sous vide ne modifie pas l'état des précipités initialement amorphes.

5°) Le traitement à 400°C à l'air pendant 20 heures ne modifie pas l'état amorphe des gels lavés et séchés à 70°C . Par contre, ce même traitement transforme en alumine γ ou η (ou le mélange de ces deux phases) tous les gels non lavés et contenant de ce fait du chlorure d'ammonium, bien que la température du séchage soit également de 70°C .

6°) Les gels lavés et séchés à 70°C , obtenus avec des solutions de différentes concentrations en AlCl_3 dans le groupe des réactions liquide - liquide sont tous amorphes. Au contraire, la concentration en AlCl_3 joue un rôle important vis à vis de la structure des gels obtenus dans le groupe des réactions solide - liquide. En effet, c'est seulement avec une solution diluée de AlCl_3 que le solide, obtenu par précipitation avec du carbonate d'ammonium en poudre, lavé et séché à 70°C est amorphe aux rayons X, même après le traitement à 400°C .

CHAPITRE III

SURFACE SPECIFIQUE des ALUMINES TRAITEES à 400°C

Afin de réaliser des mesures relatives à des échantillons débarrassés des impuretés, les essais ont porté sur des solides préalablement chauffés à l'air pendant 20 heures à 400°C.

A) Echantillons obtenus par réaction liquide - liquide.

Les résultats des mesures de surface spécifique des échantillons, obtenus par précipitation des solutions de $AlCl_3$ de concentrations 3 moles/litre et 0,28 mole/litre avec une solution saturée de carbonate d'ammonium en léger excès, sont consignés dans le tableau VI.

Le tableau VII indique les résultats concernant les échantillons préparés à partir des solutions de $AlCl_3$ de concentrations 3 moles/litre et 0,28 mole/litre et du bicarbonate d'ammonium en solution saturée en léger excès.

Comme il a été indiqué au chapitre I, l'erreur relative commise sur la mesure des surfaces spécifiques par la méthode volumétrique à partir des isothermes d'adsorption d'azote est de l'ordre de 5%. (13)

T A B L E A U VI

- Solution de $AlCl_3$ + solution saturée de carbonate d'ammonium.

concentration de la solution de $AlCl_3$ (moles/litre)	lavage du précipité	séchage à 70°C à l'air		séchage à 130°C à l'air	
		surface spé- cifique m^2/g	état cristallin	surface spé- cifique m^2/g	état cristallin
3	-	295	C	370	C
	+	147	A	303	C
0,28	-	267	C	305	C
	+	130	A	326	C

T A B L E A U VII

- Solution de AlCl_3 + solution saturée de bicarbonate d'ammonium.

concentration de la solution de AlCl_3 (moles/litre)	Lavage du précipité	séchage à 70°C à l'air		séchage à 130°C à l'air	
		surface spé- cifique m^2/g	état cristallin	surface spé- cifique m^2/g	état cristallin
3	-	286	C	356	C
	+	142	A	259	C
0,28	-	252	C	265	C
	+	160	A	274	C

- Echantillon non lavé après précipitation

+ Echantillon lavé après précipitation

C Cristallisé (γ ou η ou le mélange des deux phases)

A Amorphe

Les échantillons lavés présentent en général une surface spécifique plus faible que celle des échantillons non lavés sauf pour les échantillons préparés avec la solution de faible concentration en AlCl_3 et séchés à 130°C. La surface spécifique des échantillons obtenus à partir de la solution de AlCl_3 de faible concentration est en général plus faible notamment dans le cas des échantillons non lavés.

Les surfaces spécifiques des solides cristallisés semblent varier entre 250 et 370 m^2/g tandis que celles des aluminés amorphes sont comprises entre 130 et 160 m^2/g .

Enfin, les solides cristallisés engendrés par action de la solution de bicarbonate d'ammonium, ont une surface spécifique plus faible que celle des solides correspondants, précipités par action de la solution de carbonate d'ammonium.

Il faut noter en outre que l'échantillon, obtenu vers pH 9 à partir de la solution à 0,28 mole/litre de AlCl_3 avec un gros excès de carbonate d'ammonium (ne figurant pas dans les tableaux), lavé, séché à 70°C à l'air et traité à 400°C et qui est amorphe aux rayons X, possède une surface spécifique de 170 m^2/g , ordre

B) Echantillons obtenus par réaction solide - liquide.

Les résultats concernant les surfaces spécifiques des échantillons obtenus par précipitation des solutions de AlCl_3 de concentrations différentes (3 ; 1,5 ; 0,75 et 0,28 mole/litre) avec de la poudre de carbonate d'ammonium ajoutée en excès sont consignés dans le tableau VIII.

Le tableau IX concerne les échantillons préparés à partir de la poudre de bicarbonate d'ammonium.

T A B L E A U VIII

- Solution de AlCl_3 + carbonate d'ammonium solide.

concentration de la solution de AlCl_3 (moles/litre)	Lavage du précipité	séchage à 70°C à l'air		séchage à 130°C à l'air	
		surface spé- cifique m^2/g	état cristallin	surface spé- cifique m^2/g	état cristallin
3	-	389	C	344	C
	+	259	C	394	C
1,5	-			336	C
	+			376	C
0,75	-			353	C
	+			306	C
0,28	-	294	C	286	C
	+	136	A	218	C

T A B L E A U IX

- Solution de AlCl_3 + bicarbonate d'ammonium solide.

concentration de la solution de AlCl_3 (moles/litre)	Lavage du précipité	séchage à 70°C à l'air		séchage à 130°C à l'air	
		surface spé- cifique m^2/g	état cristallin	surface spé- cifique m^2/g	état cristallin
3	-	394	C	365	C
	+	313	C	370	C
1,5	-			336	C
	+			373	C
0,75	-			320	C
	+			305	C
0,36	-			366	C
	+			326	C
0,28	-	286	C		C
	+	264	C		C

Le tableau VIII montre, comme précédemment que les échantillons non lavés et séchés à 70°C ont une surface spécifique plus élevée que celle des échantillons lavés. Comme il a été indiqué au chapitre II, seul l'échantillon, lavé et séché à 70°C, obtenu avec une solution de AlCl_3 diluée (0,28 mole/litre) est amorphe aux rayons X et possède une faible surface spécifique ($136 \text{ m}^2/\text{g}$).

Il faut enfin noter que lorsque le séchage est effectué à 130°C à l'air, les échantillons lavés ont une surface spécifique plus élevée que celle des échantillons non lavés pour les grandes concentrations en AlCl_3 . Par contre, c'est le phénomène inverse qui se produit pour les faibles concentrations en AlCl_3 .

Les mêmes remarques peuvent être faites pour le tableau IX sauf pour le dernier échantillon préparé à partir d'une solution de AlCl_3 diluée (0,28 mole/litre) et de la poudre de bicarbonate d'ammonium. En effet, bien que lavé et séché seulement à 70°C, cet échantillon n'est pas amorphe aux rayons X comme dans le cas de la poudre de carbonate d'ammonium. Sa surface spécifique est néanmoins la plus petite de toute cette série, sans toutefois descendre jusqu'à 170 m²/g environ, ordre de grandeur caractéristique des alumines amorphes.

C) Conclusions.

Il ressort de cette étude qu'au moins trois facteurs déterminent les valeurs des surfaces spécifiques des alumines précipitées selon les méthodes décrites précédemment et chauffées à 400°C.

1°) La température du séchage du précipité intervient non seulement dans la structure des précipités mais aussi dans le développement de la surface spécifique des précipités. Dans le groupe des réactions liquide - liquide, le séchage à 130°C à l'air qui favorise l'état d'organisation des solides, comme il a été indiqué au chapitre II, a aussi pour effet d'augmenter leur surface spécifique (tableau VI et VII). Cette remarque ne s'applique pas au groupe des réactions en phase solide - liquide.

2°) La présence d'impuretés dans les solides non lavés, lors du chauffage à 400°C a des influences différentes sur leur surface spécifique selon les méthodes de préparation (réactions liquide - liquide ou solide - liquide), le mode de séchage (70°C ou 130°C) et la concentration de la solution de AlCl_3 . C'est ainsi que, lorsque les gels ont été séchés à 70°C, la surface spécifique des échantillons non lavés est dans tous les cas inférieure à celle des échantillons lavés (tableaux VI, VII, VIII et IX). La même remarque est valable, dans le cas du séchage à 130°C, pour les échantillons du groupe des réactions liquide - liquide, obtenus avec une solution concentrée de AlCl_3 (tableaux VI et VII) et aussi pour les échantillons du groupe des réactions solide - liquide préparés à partir des solutions diluées de AlCl_3 (tableaux VIII et IX).

Au contraire, la présence d'impuretés a pour effet de diminuer la surface spécifique des échantillons non lavés, séchés à 130°C, obtenus d'une part dans le groupe des réactions liquide - liquide à partir d'une solution diluée de AlCl_3 (tableaux VI et VII) et d'autre part dans le groupe des réactions en phase solide - liquide avec des solutions concentrées de AlCl_3 (tableaux VIII et IX).

3°) L'influence de la concentration de la solution de AlCl_3 sur la surface spécifique des solides obtenus est assez complexe. Elle dépend des méthodes de préparation, du mode de séchage et de la présence des impuretés contenues dans les gels. Néanmoins, une remarque simple peut être faite lorsque les échantillons sont séchés à 70°C. Dans ce cas, la surface spécifique des échantillons soit lavés soit non lavés croît lorsque la concentration de la solution initiale de AlCl_3 augmente, sauf pour les deux échantillons amorphes du tableau VII (tableaux VI, VII, VIII, IX).

Enfin, les surfaces spécifiques relativement faibles (130 - 170 m^2/g) caractérisent les alumines amorphes. Celles qui sont très importantes (environ 400 m^2/g) pourraient correspondre à une phase bien déterminée de l'alumine cristallisée (γ ou η). Il n'est pas exclu que les valeurs intermédiaires des surfaces spécifiques correspondent à des mélanges en proportions variables de l'alumine amorphe et de la phase cristallisée si toutefois l'hypothèse de l'additivité des surfaces spécifiques de deux phases solides peut être admise dans ce cas.

Ces premiers résultats pourraient être avantageusement étayés par une étude parallèle du degré de cristallisation des échantillons et de leur surface spécifique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le présent travail avait pour objet l'étude des conditions de l'obtention en milieu aqueux des alumines amorphes et pures.

Ces conditions ont pu être précisées et l'influence des divers facteurs déterminant l'obtention de l'alumine amorphe a été mise en évidence. Ces facteurs sont principalement le p_H de fin de précipitation, les conditions de séchage des précipités, la présence d'ions étrangers dans les échantillons lors du chauffage à 400°C et la concentration en $AlCl_3$ dans la solution mère.

Lorsque le p_H de fin de précipitation est acide, le précipité contient une quantité importante d'ions étrangers dont l'expulsion, en particulier des ions Cl^- , entraîne la recristallisation de l'échantillon. Dans le domaine des p_H neutre ou légèrement alcalins, nous avons pu obtenir de l'alumine amorphe et pure en séchant à 70°C à l'air les gels lavés et en chassant ensuite les impuretés restantes, dont notamment les ions carbonate ou bicarbonate, par chauffage à 400°C à l'air. Enfin, l'obtention d'un échantillon amorphe dans un domaine de p_H relativement alcalin (voisin de 9) semble à notre avis constituer également un fait nouveau.

Nous avons mis en évidence l'importance de la température du séchage à l'air des précipités sur l'évolution de leur structure. Une des conditions essentielles à l'obtention des alumines amorphes est de sécher le gel à l'air à une température bien inférieure à 130°C. En effet, tous les gels lavés ou non lavés soumis au séchage à 130°C sont déjà cristallisés (pseudo - boehmite) alors que les gels lavés, séchés à 70°C, qui sont initialement amorphes, restent amorphes même après le traitement à 400°C à l'air. Mais il faut noter en plus que le traitement à 130°C sous vide préserve l'état amorphe des gels. Il est donc très probable que c'est l'action conjuguée de la température et de la vapeur d'eau (ou d'eau liquide contenue dans le gel) qui favorise la transformation des gels en pseudo - boehmite.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de PAPEE et coll. (10) qui ont signalé la transformation en pseudo-boehmite de leurs gels amorphes, obtenus par précipitation du nitrate d'aluminium par l'ammoniaque à p_H 8, lorsque ces gels sont soumis au traitement à 110°C en présence d'eau. Ces auteurs ont attribué à la vapeur d'eau un rôle déterminant dans cette transformation structurale.

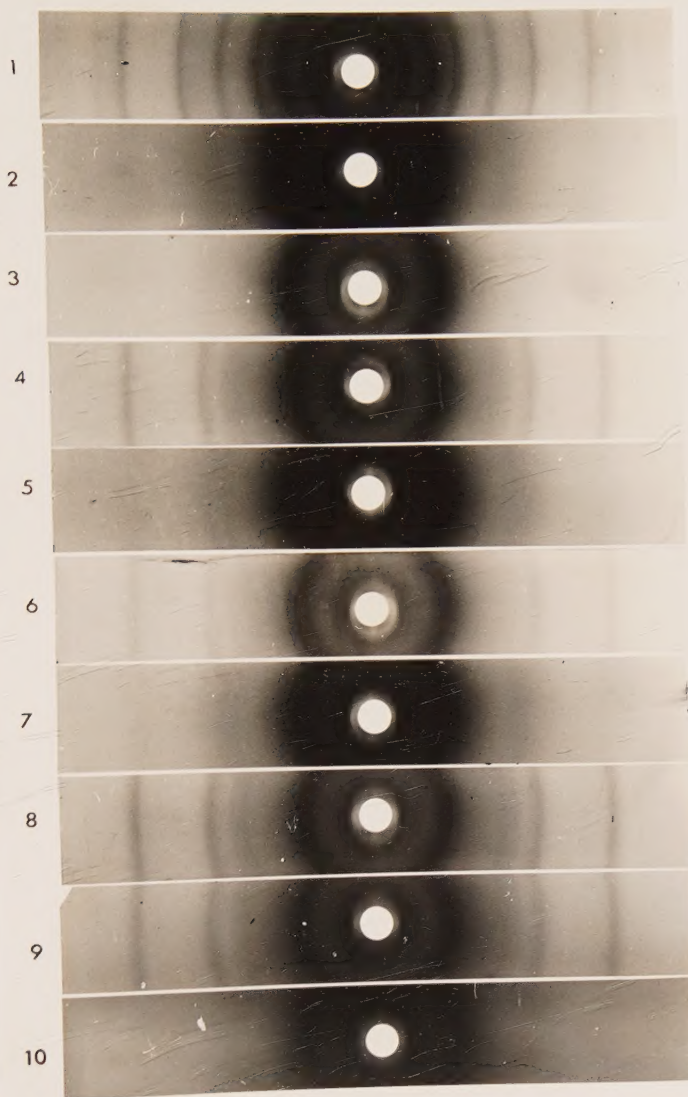
Les résultats que nous avons obtenus montrent en outre le rôle important des ions d'impuretés dans l'évolution texturale et structurale des alumines au cours des traitements thermiques. La présence d'ions étrangers en quantité importante doit préserver l'état amorphe des précipités formés au sein de la solution mère (6) (7) (8). Lors du lavage des précipités, la plus grande partie de chlorure d'ammonium est éliminée et les ions d'impuretés restant dans les gels sont surtout constitués de $CO_3^{=}$ (ou CO_3H^-). Or, lorsque ces précipités lavés, séchés à 70°C et initialement amorphes, sont traités à 400°C à l'air, leur état amorphe est préservé. Par contre, les gels non lavés et contenant de ce fait, en plus des ions $CO_3^{=}$ ou CO_3H^- , une grande quantité de chlorure d'ammonium, qui sont également séchés à 70°C et traités à 400°C, accusent aux rayons X une structure déjà organisée. Force est donc d'admettre un rôle prépondérant pour l'ion Cl^- (ou NH_4^+) dans l'accélération de l'évolution structurale des alumines chauffées à 400°C.

En résumé, les alumines obtenues après lavage et séchage à 70°C sont amorphes sans doute parce qu'elles renferment une dose importante d'impuretés ($CO_3^{=}$ ou CO_3H^-). L'expulsion de ces impuretés par chauffage à 400°C, lorsque l'alumine contient peu d'eau, n'entraîne pas la recristallisation. Au contraire, l'expulsion des ions Cl^- (ou NH_4^+) par chauffage à 400°C même en l'absence d'eau entraîne dans tous les cas la formation d'alumines cristallisées. Ce dernier résultat, concernant les ions Cl^- (ou NH_4^+) semble confirmer en partie les travaux de HERBILLON et GASTUCHE (8) sur la recristallisation des gels d'alumine en milieu désionisé. En effet, il ressort de leurs travaux que l'élimination des ions étrangers est le facteur déterminant dans le processus de recristallisation des gels d'alumine. Toutefois, en considérant l'action de tous les ions étrangers contenus dans nos gels, il faudrait admettre que tous les ions n'ont pas la même influence sur l'évolution structurale des gels à haute température (400°C) à partir desquels il sont expulsés et que la façon d'éliminer ces ions (par lavage ou par traitements thermiques) doit avoir aussi de l'importance.

Enfin, les réactions en phase solide - liquide donnent en général des aluminés cristallisés, exception faite pour l'échantillon lavé, obtenu avec de la poudre de carbonate d'ammonium et une solution diluée de AlCl_3 . L'explication de ce fait peut se trouver dans la relation qui doit exister entre le degré d'organisation du précipité et la vitesse de formation des germes de la nouvelle phase au sein du mélange. En effet, pour qu'il y ait réaction entre un solide et une solution, il faut d'abord détruire le réseau du solide. L'énergie correspondante est apportée par le milieu aqueux. La vitesse de formation des germes de la phase précipitée est donc plus faible pour des solutions de AlCl_3 concentrées. Cette vitesse doit être plus grande dans le cas du carbonate d'ammonium que dans celui du bicarbonate d'ammonium car le carbonate d'ammonium est beaucoup plus soluble que le bicarbonate d'ammonium.

Or, plus la vitesse de formation des germes est faible, plus le solide engendré a des chances d'être organisé puisque le développement d'une structure organisée demande un certain temps. Ces considérations expliquent bien les résultats expérimentaux concernant les réactions en phase solide - liquide, qui, dans le cas du bicarbonate d'ammonium solide, engendrent toujours des précipités cristallisés même lorsque ceux-ci sont lavés et séchés à 70°C . Dans le cas du carbonate d'ammonium solide avec des solutions concentrées de AlCl_3 , les solides obtenus sont cristallisés. Par contre, lorsque la concentration de la solution de AlCl_3 est faible ($0,28 \text{ mole/litre}$), l'énergie apportée par le milieu aqueux est suffisante pour détruire le réseau du carbonate d'ammonium solide assez rapidement pour que la précipitation de l'alumine désorganisée ait lieu. Celle-ci reste alors amorphe même après traitement à 400°C . L'échantillon correspondant non lavé est cristallisé sans doute par suite de l'expulsion des ions Cl^- (ou NH_4^+) par chauffage à 400°C à l'air qui est défavorable à la conservation de l'état désorganisé.

CLICHES R. X



Le cliché 10 est obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que les autres clichés, en exposant seulement le support (aiguille de verre enduite d'apiezon L). Les deux raies situées à 4,13 et 3,74 Å environ, visibles sur ce cliché se retrouvent sur tous les autres clichés.

B I B L I O G R A P H I E

1. KRCZIL, Aktive Tonerde, Enke, Stuttgart, 1939
2. H.B WEISER - W.O. MILLIGAN - W.R. PURCELL, Ind. Eng. Chem. 32, 1940, 1487
et 33, 1941, 669
3. K. FUNAKI - J. ELECTROCHEM, An. Jap. 1942, 10, 103
4. G.S. JDANOV - Z.P. RAZMANOVA, Comm. Ac. Sci. URSS. 1951, 15, 202
5. H.N. TEREM, Rev. Fac. Sc. Un. Istanbul 1950, 344, 352
6. E. CALVET - P. BOIVINET - M. NOEL - H. THIBON - A. MAILLARD et R. TERTIAN,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1953, 20, 99
7. B. IMELIK - M.V. MATHIEU - M. PRETTRE et S. TEICHNER, J. Chim. Phys. 51,
N° 11 - 12, 1954, 651 - 662
8. M.C. GASTUCHE et A. HERBILLON, Bull. Soc. Chim. France 1962, N° 7, 1104 - 12
9. S. TEICHNER, C R, 1953, 237, 810 et 900
10. D. PAPEE - R. TERTIAN - R. BIAIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, 2, 1301 - 1310
11. S. BRUNAUER - P.H. EMMETT - E. TELLER, J.A.C.S, 60, 309 (1938)
12. K.A. KRIEGER, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 1946, 16, 398
13. F. JUILLET, Thèse, Lyon 1961
14. J.W. McBAIN et A.M. BAKR, J.A.C.S, 1926, 48, 690
15. R. MARCELLINI, Thèse, Lyon 1959
16. E.S. VERWEY - Z. Krist, 1935, 91, 317
17. V. MONTORO, Chim. Indus. (Italia), 25, 1943, 1
18. R. FRICKE - K. JOCKERS, Z. An. Allg. Chem. 262, 1950, 3
19. N. PARAVANO - E. ONORATO, Atti. Ac. Lincei, 10, 1928, 475
20. R. FRICKE - K. JOCKERS - Z. Naturforsch, 2B, 1947, 453
21. H.C. STUMPF - A.S. RUSSEL - J.W. NEWSOME et C.M. TUCKER, Ind. Eng. Chem.
1950, 42, 1398
22. M.K.B. DAY et V.J. HILL, J. Phys. Chem. 1953, 57, 946, Nature, 1952, 70, 539
23. R. TERTIAN et D. PAPEE, J. Chim. Phys. 1958, 55, 342
24. J.W. NEWSOME - H.W. HEISER - A.S. RUSSEL - H.C. STUMPF, Technical paper N° 10,
Pittsburgh, Pennsylvania 1960 p.12
25. J.W. LUCAS - G.W. NEWTON - S.W. SING, J. Appl. Chem. 1963, 6, 265 - 272
26. G. CHARLOT - "Analyse quantitative", 1955, p. 458
27. PA HO HSU et THOMAS F. BATES, Min. Magazine, 1964, 33, N° 3, 749 - 768.

